

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-240598**
(43)Date of publication of application : **30.08.1994**

(51)Int.CI.

D21H 19/20
D21H 19/10

(21)Application number : **05-047423**

(71)Applicant : **ARAKAWA CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **12.02.1993**

(72)Inventor : **TORIGOE NORIAKI**

(54) SURFACE-SIZING AGENT COMPOSITION FOR PAPERMAKING AND PRODUCTION OF COATED PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface-sizing agent composition for papermaking capable of giving a desired sizing property independent of the type of applicator by incorporating a copolymer of a specific vinyl monomer and an α,β -ethylenic monomer and a water-soluble zirconium compound.

CONSTITUTION: The sizing agent composition contains (A) an aqueous solution or dispersion of a copolymer composed of 5-70wt.% of at least one kind of vinyl monomers having carboxyl group or its salt, tertiary amino group or quaternary ammonium base and 30-95wt.% of an α,β -ethylenic monomer (e.g. acrylamide) and (B) a water-soluble zirconium compound. The paper qualities such as printability are also improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **14.01.2000**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3291661**

[Date of registration] **29.03.2002**

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240598

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl.⁵
D 21 H 19/20
19/10

識別記号 庁内整理番号
7199-3B
7199-3B

F I

技術表示箇所
E
A

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全12頁)

(21)出願番号 特願平5-47423

(22)出願日 平成5年(1993)2月12日

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72)発明者 鳥越 典章

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化

学工業株式会社研究所内

(54)【発明の名称】 製紙用表面サイズ剤組成物および塗工紙の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (1)カルボキシル基もしくはその塩、3級アミノ基または4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体のいずれか少なくともおおよび前記ビニル単量体と共重合可能な α 、 β -エチレン性単量体からなる共重合体の水溶液または分散液、ならびに水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物、

(2)置換コハク酸および/または置換コハク酸誘導体の水溶液または分散液、ならびに水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物を用いて塗工紙を製造する。

【効果】 サイズ効果に優れた塗工紙を提供できる。各種の塗工方法に適用でき、ゲートロールコーティングに適用した場合にも所望のサイズ性が得られ、印刷適性等の紙質を改善しうる。経時変化による粘度変化も少なく、安定である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基もしくはその塩、3級アミノ基または4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体のいずれか少なくとも1種5～70重量%および前記ビニル単量体と共重合可能な α 、 β -エチレン性単量体30～95重量%からなる共重合体の水溶液または分散液、ならびに水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物。

【請求項2】置換コハク酸および／または置換コハク酸誘導体の水溶液または分散液、ならびに水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物。

【請求項3】請求項1および／もしくは2記載の製紙用表面サイズ剤組成物を含有してなる塗工液、または請求項1および／もしくは2記載の製紙用表面サイズ剤組成物ならびに紙表面加工剤を含有してなる塗工液を、紙に塗工することを特徴とする塗工紙の製造方法。

【請求項4】塗工液を、ブレードコーナーまたはロールコーナーにより紙に塗工することを特徴とする請求項3記載の塗工紙の製造方法。

【請求項5】ロールコーナーがゲートロールコーナーである請求項4記載の塗工紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紙、板紙等の表面サイジングに有効な製紙用表面サイズ剤組成物、および該製紙用表面サイズ剤組成物を用いた塗工紙の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紙の表面サイジング方法は酸化纖粉等の低濃度の塗工液に、スチレン・(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン・マレイン酸(エステル)共重合体塩水溶液、スチレン・(メタ)アクリル酸共重合体塩水溶液、オレフィン・マレイン酸(エステル)共重合体塩水溶液等の表面サイズ剤を添加してサイズプレスで塗工する方法が一般的であった。しかし、サイズプレス塗工は塗工濃度が低いために、塗工液の液跳ねによる塗工紙の品質低下や、湿潤状態での断紙が発生しやすく、高速抄紙機では使用できないことが多かった。さらには塗工後の乾燥負荷が高いため、省エネルギー化が困難であり製造コストの低減の面からも好ましくなかった。

【0003】近年、紙に対する品質要求が高まるなか、表面加工剤の塗工機として高濃度の塗工液を塗工できるゲートロールコーナーを用いた塗工方式が普及している。かかるゲートロールコーナーの特徴としては、高速塗工ができ紙の印刷適性、筆記適性等の表面紙質を改善できること、乾燥負荷を低減できること等があげられる。また、サイズプレス塗工と異なり、コーティングカラーの軽量塗工ができるため、微塗工紙の製造も可能である。たとえば、印刷用紙ではゲートロールコーナーに

より両面で10g/m²以下の塗料を塗工し微塗工紙とすることにより、非塗工紙に比べ白色度、不透明度、インキ受理性等の品質の向上が図られている。しかし、ゲートロール塗工紙は印刷適性等の表面紙質を改善できる反面、公知の表面サイズ剤を適用してもサイズ効果は発現しない問題点がある。すなわち、従来の表面サイズ剤は、サイズプレスのように低濃度の塗工液で塗工され、紙に浸透したのち乾燥によりパルプ繊維と結合してサイズ効果を発現するように設計されているため、ゲートロールコーナーでの塗工のような高濃度塗工液による被膜形成転写方式の塗工では塗工液の紙層への浸透が少ないためパルプ繊維との結合が弱くなるためである。このため、ゲートロールコーナーを用いて表面加工を行っている紙にサイズ性を付与するには内添サイズ剤が使用されているが、所望するサイズ性(特に高サイズ性)を得ることは極めて困難である。すなわち、酸性抄紙で通常使用されるロジンエマルションサイズ剤等は本来水溶性のないマレイン化(またはフマル化)ロジンを界面活性剤により水に分散させているため、本質的に泡立ちやすい性質を有し、高速抄紙機や高添加で使用すると白水系で泡立ちが起り、操業性の低下とともに、泡により製品の品質低下を招くこともある。また、中性抄紙で用いられるアルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸等はともに製品もしくは乳化液の安定性に問題があるため分解物による抄紙機の汚れを引き起こす。さらにはアルキルケテンダイマーはサイズの立ち上がりや、紙の滑りの問題等もある。

【0004】また、環境問題への意識が高まる中で製紙業界においても資源の再利用として新聞用紙に古紙原料の増配が進められている。しかし、古紙原料には多量の微細纖維が含まれているため、新聞印刷時に微細纖維が紙粉となって印刷機のブランケットを汚すといった問題や、印刷面の品質を低下させるといった問題がある。こうした問題の対策としてゲートロールコーナーで酸化纖粉等の表面加工剤を塗工する手段が採用されている。また、新聞印刷はオフセット印刷への切り替えが進んでおり、印刷時に湿し水が使用されている。このため、これまで新聞用紙には要求されなかったサイズ性が新たに必要な紙質として重要な問題となっている。しかし、前述のとおりゲートロールコーナーには従来の表面サイズ剤は使い難い。また、新聞用紙の抄造マシンは高速マシンであり、内添サイズ剤の添加は泡立ちが多く操業上に問題があり、またサイズプレス等の塗工機ではマシンの速度に対応できない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、いかなる塗工機に適用した場合にも所望のサイズ性が得られ、さらには印刷適性等の紙質を改善しうる製紙用表面サイズ剤組成物、および該製紙用表面サイズ剤組成物を用いることによる塗工紙の製造方法を提供することを目的とす

る。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記した従来技術の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、以下に示す特定の製紙用表面サイズ剤組成物によれば、前記従来技術の課題を解決しうることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(1)カルボキシル基もしくはその塩、3級アミノ基または4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体の少なくとも1種5~70重量%および前記ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体30~95重量%からなる共重合体の水溶液または分散液、ならびに水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物、(2)置換コハク酸および/または置換コハク酸誘導体の水溶液または分散液、ならびに水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物、(3)前記製紙用表面サイズ剤組成物を含有してなる塗工液、または前記製紙用表面サイズ剤組成物ならびに紙表面加工剤を含有してなる塗工液を、紙に塗工することを特徴とする塗工紙の製造方法に関する。

【0008】本発明では上記のとおり、2種類の製紙用表面サイズ剤組成物が開示されるが以下に、それについて説明する。

【0009】本発明の製紙用表面サイズ剤組成物に使用される共重合体は、その構成成分としてカルボキシル基もしくはその塩、3級アミノ基または4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体(以下、特定ビニル単量体といふ)のいずれか少なくとも1種を用いていることが必須とされる。すなわち、特定ビニル単量体の反応基(カルボキシル基、3級アミノ基、4級アンモニウム塩基)と、パルブ(セルロース)の水酸基や表面加工剤である変性澱粉、ポリビニルアルコール等の水酸基、またはポリアクリルアミドのアミノ基との間で水溶性ジルコニウム化合物が架橋反応し、紙層及び表面加工層を疎水化してサイズ効果を発現させるためである。

【0010】ここでカルボキシル基を有するビニル単量体としては、ビニル基を有するモノカルボン酸およびジカルボン酸であれば特に制限されない。例えば、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸等があげられる。また、カルボキシル基塩を有するビニル単量体としては、前記ビニル単量体のカルボキシル基塩があげられる。具体的にはアンモニアとのアンモニウム塩、モルホリン、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等とのアルキルアミン塩、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等とのアルカノールアミン塩または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等とのアルカリ金属塩等があげられる。また、ジカルボン酸の場合には炭素数2~4以下のアルコールとのジカルボン酸モノエステ

ル、ジカルボン酸モノエステル塩等であってもよい。炭素数2~4以下のアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、ヘキサンノール、シクロヘキサンノール、オクタノール、2-エチルヘキサンノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等の脂肪族一価アルコール、ベンジルアルコール等の芳香族一価アルコール、エチレングリコール、プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール、アリルアルコール、オレイルアルコール等の不飽和アルコール等があげられる。

【0011】また、3級アミノ基を有するビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等があげられる。また、4級アンモニウム塩基を有するビニル単量体としては、前記3級アミノ基を有するビニル単量体のメチルクロライド、メチルプロマイド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸による4級化塩およびエチレンオキサイド、エピクロロヒルリンによる4級化物等があげられる。

【0012】また、前記特定ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸アリル、スチレン、 α -メチルスチレン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、酢酸ビニル、N-ビニル-2-ビロリドン、アリルグリジルエーテル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル、 α -オレフィン類等があげられる。

【0013】前記特定ビニル単量体および該ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体は、いずれも1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。ただし、特定ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体として親水性の α 、 β -エチレン性単量体を使用する場合は、塗工後のサイズ性を考慮すれば疎水性の α 、 β -エチレン性単量体と組み合わせて用いるのがよい。

【0014】本発明の共重合体を得るにあたり、特定ビニル単量体と、該ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体の使用割合は、特定ビニル単量体5~70重量%に対し、該ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体30~95重量%である。好ましくは特定ビニル単量体10~60重量%に対し、ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体40~90重量%である。特定ビニル単量体が5重量%に満たない場合は水溶性ジルコニウム化合物との架橋反応が不

十分となり、乾燥後の疎水性が不足して十分なサイズ効果を示さない。また、70重量%を越える場合は特定ビニル単量体は本質的には親水性であるため水溶性ジルコニウム化合物との架橋反応を起こすものの、疎水性が弱くなるため表面サイズ剤としての効果が低くなり好ましくない。

【0015】該共重合体の製造方法は、従来公知の方法によればよい。たとえば、該共重合体の水溶液を製造するには、特定ビニル単量体および該ビニル単量体と共に重合可能な α 、 β -エチレン性単量体の混合物と、重合開始剤溶液をそれぞれ滴下して重合させる方法、その他分割仕込み、同時仕込みにより重合させる方法等があげられる。重合溶媒としては水、有機溶剤、水・有機溶剤混合液で製造することができ、有機溶媒を使用した場合は水蒸気蒸留または減圧蒸留により有機溶媒を留去した後に水に溶解し水溶液とすることができる。また、該共重合体の水分散液を製造するには、乳化重合法を採用すればよい。反応温度は通常40～150°C程度、反応時間は通常1～6時間程度とするのがよい。また重合時の単量体濃度は10～50重量%程度、好ましくは15～40重量%とするのがよい。なお、得られる共重合体中にカルボキシル基が存在する場合には、共重合体を製造した後に、該カルボキシル基をカルボキシル基塩としてもよく、また特定ビニル単量体としてジカルボン酸無水物を使用していた場合は該ジカルボン酸無水物をジカルボン酸モノエステル、ジカルボン酸モノエステル塩等としてもよい。また、共重合体中に3級アミノ基が存在する場合には酸による中和のほか3級アミノ基を4級アンモニウム塩としてもよい。

【0016】前記重合開始剤としては特に制限されず過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルパーオキシンゾネイト等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系化合物等の公知のものを適宜選択して使用することができ、その使用量は本発明に用いられる全単量体100重量部に対して、通常0.01～5重量部程度である。なお、ラジカル重合開始剤の場合は還元剤を併用して反応系をレドックス系としてもよく、また重合度を調節して所望の粘度するためにメルカブタン類のような連鎖移動剤を用いることもできる。

【0017】乳化重合をさせる場合には界面活性剤を使用する他に、ポリビニルアルコール等を保護コロイドとして用いることができる。界面活性剤としては、アニオン性またはカチオン性、両性、ノニオン性の各種公知のものを制限なく使用することができる。アニオン性界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソ-

ダ、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、例えばラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシエチルステアリルアミン等があげられる。両性界面活性剤としては、例えばラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等があげられる。ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどを例示しうる。これらはいずれも単独または2種以上組み合わせて使用することができる。該界面活性剤の使用量は、乳化重合時の安定性、得られる共重合体の水分散液の安定性、該水分散液を用いて得られる塗工紙のサイズ性などを考慮して決定されるが、通常は仕込み全単量体に対して0.2～10重量%程度、好ましくは0.5～5重量%とされる。0.2重量%未満の場合には乳化重合時に凝集物が発生したり、得られる共重合体水分散液の安定性が低下するため好ましくない。また10重量%を越える場合には得られる塗工紙のサイズ性の低下や発泡などの不利を生じるため好ましくない。

【0018】かくして得られた本発明の共重合体の水溶液または水分散液は通常pHが3～12程度、不揮発分10～40重量%程度で、粘度5000cps以下(25°C)程度であるのがよい。

【0019】本発明の製紙用表面サイズ剤組成物は、前記共重合体等の水溶液または水分散液と水溶性ジルコニウム化合物から構成される。水溶性ジルコニウム化合物としては、水溶性である他、前記共重合体等の水溶液または水分散液と混合したときに、水溶液の状態では長期保存安定性に優れる特性を有する一方で、紙に塗布し乾燥して塗工層を形成するときには常温下でも架橋反応が進み、高温では短時間で架橋反応が完結する特性を有するものがよい。こうした特性を有するジルコニウム化合物としては、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、リン酸ナトリウム・ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム等があげられる。

【0020】共重合体等の水溶液または水分散液と水溶性ジルコニウム化合物の組成比は、共重合体の水溶液または水分散液100重量部(固形分換算)に対し、水溶性ジルコニウム化合物が通常1～200重量部程度、好ましくは5～150重量部である。水溶性ジルコニウム化合物が1重量部に満たない場合は共重合体等との架橋反応点が少なく疎水化が不十分であり、200重量部を越える場合には共重合体等の架橋反応に関与しない過剰量を使用することになり経済的でなく、また製品中の共

重合体等の比率が下がりサイズ効果が低下し好ましくない。

【0021】また、得られた前記共重合体の水溶液または分散液と水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる本発明の製紙用表面サイズ剤組成物は、通常pHが3～12程度、不揮発分10～50重量%程度で、粘度1000cps以下(25℃)程度に調製するのがよい。

【0022】また、本発明では置換コハク酸および/または置換コハク酸誘導体の水溶液もしくは分散液と、水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物も使用することができる。置換コハク酸としては、 α -オレフィン、内部オレフィンまたはプロピレンやブテン等のオリゴマーとマレイン酸との付加反応によって得られるアルケニルコハク酸、該アルケニルコハク酸を水素化して得られるアルキルコハク酸、芳香環を有するオレフィン化合物から誘導されるアラルキルコハク酸またはアラルケニルコハク酸があげられる。具体的にはオクテニルコハク酸、ノネニルコハク酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペントデセニルコハク酸、ペントデシルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、(1-オクチル-2-デセニル)-コハク酸、(1-ヘキシリ-2-オクチニル)-コハク酸、ブテンオリゴマーとマレイン酸との付加反応物、プロピレンオリゴマーとマレイン酸との付加反応物、ブタジエンオリゴマーまたはその部分水素化物とマレイン酸との付加反応物等があげられる。また、置換コハク酸の誘導体としては、置換コハク酸の無水物、アンモニウム塩、アミン塩、金属塩、さらに炭素数2～4以下のアルコールとの置換コハク酸モノエステル、置換コハク酸モノエステル塩、置換コハク酸ジエステル等があげられる。なお、アミン塩、金属塩、エステルとしては前記共重合体で示したものと同様のものを例示できる。さらには、モノ(またはジ)ドコシルアミン、モノ(またはジ)エイコシルアミン、モノ(またはジ)ステアリルアミン、モノ(またはジ)バルミチルアミン、モノ(またはジ)ミリスチルアミン、モノ(またはジ)ドデシルアミン、モノ(またはジ)デシルアミン、モノ(またはジ)ヘキシルアミン、モノ(またはジ)ドコセニルアミン、モノ(またはジ)エイコセニルアミン、モノ(またはジ)オレイルアミン、モノ(またはジ)ヘキセデセニルアミン、モノ(またはジ)テトラデセニルアミン、モノ(またはジ)ドデセニルアミン、モノ(またはジ)デセニルアミン、モノ(またはジ)オクテニルアミン、モノ(またはジ)ヘキセニルアミン等の炭素数6～12のアルキルもしくはアルケニル基を有する1級または2級アミンとのアミド化物およびイミド化物、さらにはエビクロロヒドリンとの反応物等があげられる。

【0023】前記置換コハク酸および置換コハク酸誘導体は、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて水溶液として使用することができる。また、前記置

換コハク酸および置換コハク酸誘導体のなかで、親水性の低いものは、必要により適当な界面活性剤により分散液にすることもできる。界面活性剤は前記共重合体の製造に使用したものと同様のものを使用できる。

【0024】また、置換コハク酸および/または置換コハク酸誘導体の水溶液もしくは分散液に混合される水溶性ジルコニウム化合物としては、共重合体の水溶液または分散液に混合された水溶性ジルコニウム化合物と同様のものが使用でき、使用量も同様でよく、得られる

10 置換コハク酸および/または置換コハク酸誘導体の水溶液もしくは分散液と水溶性ジルコニウム化合物を含有してなる製紙用表面サイズ剤組成物のpH、濃度、粘度も前記共重合体の場合と同様でよい。

【0025】本発明では、前記2種類の製紙用表面サイズ剤組成物の1種を単独でもしくは2種以上を組み合わせて、または紙表面加工剤と前記製紙用表面サイズ剤組成物を併用して塗工液を調製し、該塗工液を紙に塗工することにより塗工紙を製造し、紙にサイズ性を付与する。

20 【0026】紙表面加工剤としては、通常の紙表面加工に使用されている、各種公知のものがあげられる。たとえば、酸化纖粉、ジアルデヒド纖粉、リン酸纖粉、カチオン化纖粉などの纖粉類、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、カルボキシメチルセルロース類、アニオニン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド等のポリアクリルアミド類等の各種の天然又は合成高分子物質があげられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

30 【0027】製紙用表面サイズ剤組成物と紙表面加工剤を併用する場合の製紙用表面サイズ剤組成物の使用量は、澱粉類等の紙表面加工剤に対して、固形分換算で、通常0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%である。0.1重量%未満では十分なサイズ効果がなく、また50重量%を越え使用した場合は塗工液中の表面加工剤の量が相対的に低下し、所望する紙表面の強度を得るには紙への塗工量を増加する必要が生じコストの上昇を招くため好ましくない。

40 【0028】塗工液を、紙に塗工する方法は特に制限はされず、たとえばサイズプレス、タブサイズ、カレンダーサイズ、ワイヤーバー、エアナイフコーティー、ロールコーティー(ゲートロールコーティー)、ブレードコーティー(ビルブレードコーティー)、スプレー等の方法を採用できる。これらのなかでも、紙表面加工剤を高速、高濃度で塗工でき紙層表面への歩留まりが高く、乾燥熱量が少なくてすむことから、ブレードコーティー、ロールコーティーを使用するのが好ましい。また、ロールコーティーのなかでもゲートロールコーティーが、異種類の紙表面加工剤を用いて両面同時塗工が可能のこと、平滑度、白色度、

光沢、インキ受理性等の印刷適性の改善ができるここと、更には高濃度塗工が可能なため紙層中への水分移動が少なく塗工中の紙切れ、シワの発生が少ないと等の点から好ましい。

【0029】塗工液を、紙表面に塗工する際の濃度および粘度は特に制限はされないが、通常は不揮発分0.5～2.0重量%程度、好ましくは1～1.5重量%で、粘度1000cps以下(25°C)程度、好ましくは200cps以下(25°C)とされる。

【0030】また、塗工液の塗布量は、紙の種類により異なるが、紙に塗布された紙表面加工剤と前記製紙用表面サイズ剤の固形分付着量が、通常0.005～1.0.0g/m²程度、好ましくは0.01/5.0g/m²の範囲となるよう調節するのがよい。

【0031】また、本発明の製紙用表面サイズ剤が適用される紙の種類も特に限定されず、フォーム用紙、PPC用紙、ノート用紙、書籍用紙、新聞用紙、感熱紙、感圧紙等の各種の紙に使用できる。

【0032】

【発明の効果】本発明の製紙用表面サイズ剤組成物を使用すれば、サイズ効果に優れた塗工紙を提供できる。また、本発明の製紙用表面サイズ剤組成物は各種の塗工方法に適用でき、ゲートロールコーティングに適用した場合にも所望のサイズ性が得られ、印刷適性等の紙質を改善しうる。また、オフセット印刷機を使用して印刷する場合にも、耐水性を付与することにより、ブランケットへの張り付き等を防止や、断紙による印刷の中断を未然に防ぐことができ、作業能率を向上させることができるといった顕著な効果がある。また、製紙用表面サイズ剤の経時変化による粘度変化も少なく、安定である。

【0033】

【実施例】以下に、実施例および比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各例中の部は、特に断りがない場合、重量部を表す。

【0034】実施例1

搅拌器、還流冷却管付きの反応器に、水100部、イソプロピルアルコール75部を加え、搅拌しながら加熱し温度を85°Cまで上昇させた。これにメタクリル酸55部、アクリル酸イソプロピル15部、スチレン30部を混合した単量体混合液と、過硫酸カリウム5部を水120部に溶解した開始剤水溶液を3時間で全量滴下させた後に2時間熟成させて反応を完結させた。その後、イソプロピルアルコールを留去し、冷却後28重量%アンモニア水溶液27部を加え水で希釈し共重合体の濃度が20重量%になるように調製し、25°Cの粘度が1200cpsである共重合体水溶液(1A)を得た。この共重合体水溶液(1A)70部に20重量%の炭酸ジルコニウム・アンモニウム水溶液30部を加え25°Cの粘度が250cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(1B)を得た。

を得た。

【0035】実施例2

搅拌器、還流冷却管付きの反応器に、無水マレイン酸100部、トルエン10部を加え、搅拌しながら加熱し温度を110°Cまで上昇させた。これにn-ブタノール26.4部を2時間で全量滴下させた後に2時間熟成させて反応を完結させた。これにより濃度が92.7重量%のマレイン酸n-ブタノールエステルを得た。さらに搅拌器、還流冷却管付きの反応器に、トルエン80.3部を加え、搅拌しながら加熱し温度を110°Cまで上昇させた。これに92.7重量%のマレイン酸n-ブタノールエステル58.7部、スチレン45.6部、トルエン95.7部を混合した単量体混合液と、t-ブチルバーオキシベンゾネイト3部、トルエン50部を混合した重合開始剤液を3時間で全量滴下させた後に2時間熟成させて反応を完結させた。その後、トルエンを留去し、冷却後48重量%水酸化カリウム水溶液21.6部を加え水で希釈し共重合体の濃度が25重量%になるように調製し、25°Cの粘度が2500cpsである共重合体水溶液(2A)を得た。この共重合体水溶液(2A)90部に25重量%の炭酸ジルコニウム・カリウム水溶液10部を加え25°Cの粘度が1100cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(2B)を得た。

【0036】実施例3

搅拌器、還流冷却管付きの反応器に、メタクリル酸30部、アクリロニトリル25部、アクリル酸ブチル45部、水290部を加え、搅拌しながら加熱し温度を45°Cまで上昇させた。これに過硫酸アンモニウム0.5部を水9.5部に溶解した水溶液を添加した。発熱により温度が80°Cまで上昇し、その後80°Cで3時間熟成させて反応を完結させた。冷却後モノエタノールアミン10部を加え水で希釈し共重合体の濃度が20重量%になるように調製し、25°Cの粘度が750cpsである共重合体水溶液(3A)を得た。この共重合体水溶液(3A)80部に20重量%のリン酸ナトリウム・ジルコニウム水溶液20部を加え25°Cの粘度が220cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(3B)を得た。

【0037】実施例4

搅拌器、還流冷却管付きの反応器に、マレイン酸30.4部、トルエン100部を加え、搅拌しながら加熱し温度105°Cまで上昇させた。これに1-ヘキサデセン69.6部と、t-ブチルバーオキシベンゾネイト2.5部とトルエン47.5部を混合した重合開始剤液を2時間で全量滴下させた後に4時間熟成させて反応を完結させた。その後、トルエンを留去し、冷却後28重量%アンモニア水溶液52部を加え水に溶解し共重合体の濃度が20重量%になるように調製し、25°Cの粘度が1500cpsである共重合体水溶液(4A)を得た。この共重合体水溶液(4A)70部に20重量%の炭酸ジルコニウム・アンモニウム水溶液30部を加え25°Cの粘

度が270cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(4B)を得た。

【0038】実施例5

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド25部、スチレン75部、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート1.5部、イソプロピルアルコール25部を加え、攪拌しながら加熱し温度を70°Cまで上昇させた。その後、イソプロピルアルコールを留去し、冷却後、酢酸9.2部を加え水で希釈し共重合体の濃度が20重量%になるように調製し、25°Cの粘度が30cpsである共重合体水溶液(5A)を得た。この共重合体水溶液(5A)50部に25重量%の硝酸ジルコニウム水溶液50部を加え25°Cの粘度が15cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(5B)を得た。

【0039】実施例6

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に、アクリル酸ジエチルアミノエチル30部、メタクリル酸2-ヒドキシプロピル20部、スチレン50部、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート2部、イソプロピルアルコール20部を加え、攪拌しながら加熱し温度を70°Cまで上昇させた。その後温度85°Cとなるように冷却、保温を3時間行い、70°Cまで冷却し酢酸10部、水200部を加え、エピクロロヒドリン16.2部を加え温度55°Cで3時間熟成させて反応を完結させた。水で希釈し共重合体の濃度が25重量%になるように調製し、25°Cの粘度が40cpsである共重合体水溶液(6A)を得た。この共重合体水溶液(6A)60部に25重量%の酢酸ジルコニウム水溶液40部を加え25°Cの粘度が20cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(6B)を得た。

【0040】実施例7

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に、n-デセニルコハク酸無水物100部、48重量%水酸化カリウム8.4部、水95部を加え、攪拌しながら加熱し温度を85°Cまで上昇させた。その後2時間保温し反応を完結させた。これを水で希釈し濃度が40重量%なるように調製し、25°Cの粘度が25cpsであるn-デセニルコハク酸カリウム塩水溶液(7A)を得た。この水溶液(7A)40部に40重量%の炭酸ジルコニウム・カリウムの水溶液60部を加え25°Cでの粘度が10cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(7B)を得た。

【0041】実施例8

攪拌器、還流冷却管付きの反応器に、n-デセニルコハク酸無水物86.5部、トルエン150部を加え、攪拌しながら加熱し温度を105°Cまで上昇させた。これにイソブチルアルコール13.5部を3時間で全量滴下させた後に2時間熟成させて反応を完結させた。温度を60°Cまで冷却し48重量%の水酸化ナトリウム水溶液7.3部、水100部を加え、加熱しながら水蒸気を吹き込み温度を100°Cまで上昇させ1時間保温しトルエンを留去した。冷却後28重量%アンモニア水溶液20部を加え水で希釈し濃度が30重量%になるように調製し、25°Cの粘度が55cpsであるn-デセニルコハク酸イソブチル水溶液(8A)を得た。この水溶液(8A)60部に30重量%の塩基性炭酸ジルコニウム水溶液40部を加え25°Cの粘度が20cpsである製紙用表面サイズ剤組成物(8B)を得た。

【0042】実施例9

- 10 10重量%酸化澱粉(王子ナショナル株式会社製、王子エースA)水溶液50部、水47.5部、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物(1B)20重量%水溶液2.5部を混合し、(酸化澱粉5重量%、共重合体(1B)0.5重量%)の塗工液を調製した。該塗工液をサイズプレスにて、中性上質紙(坪量70g/m²)に塗工した。なお、吸液量は表1に示す。ついで、塗工済みの中性上質紙を、回転ドライヤーを用いて、105°Cで1分間乾燥させ、さらに恒温恒湿(25°C、60%)で1日調湿し、サイズ性および表面強度の紙質評価を行った。その結果を表1に示す。

【0043】実施例10~16

実施例9において、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物(1B)の代わりに表1に示すように実施例2~8で得られた製紙用表面サイズ剤組成物(2B~8B)を使用した以外は実施例9と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表1に示す。

【0044】比較例1~8

- 実施例9において、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物(1B)の代わりに表1に示すように実施例1~8で得られた共重合体またはアルケニルコハク酸誘導体(1A~8A)を使用した以外は実施例9と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表1に示す。

【0045】比較例9

実施例9において塗工液を酸化澱粉5重量%水溶液に代えた以外は実施例9と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表1に示す。

【0046】実施例17

- 10 10重量%酸化澱粉(王子ナショナル株式会社製、王子エースA)水溶液80部、水15部、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物(1B)20重量%水溶液5部を混合し、(酸化澱粉8重量%、共重合体(1B)1重量%)の塗工液を調製した。該塗工液をブレードコーティングにて、酸性中質紙(坪量65g/m²)に塗工した。なお、吸液量は表2に示す。ついで、塗工済みの酸性中質紙を、回転ドライヤーを用いて、105°Cで1分間乾燥させ、さらに恒温恒湿(25°C、60%)で1日調湿し、サイズ性および表面強度の紙質評価を行った。その結果を表2に示す。

【0047】実施例18~24

- 50 実施例17において、実施例1で得た製紙用表面サイズ

剤組成物（1B）の代わりに表2に示すように実施例2～8で得られた製紙用表面サイズ剤組成物（2B～8B）を使用した以外は実施例17と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表2に示す。

【0048】比較例10～17

実施例17において、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物（1B）の代わりに表2に示すように実施例1～8で得られた共重合体またはアルケニルコハク酸誘導体（1A～8A）を使用した以外は実施例17と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表2に示す。

【0049】比較例18

実施例17において塗工液を酸化澱粉8重量%水溶液に代えた以外は実施例17と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表2に示す。

【0050】実施例25

15重量%酸化澱粉（王子ナショナル株式会社製、王子エースA）水溶液80部、水10部、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物（1B）20重量%水溶液10部を混合し、（酸化澱粉12重量%、共重合体（1B）2重量%）の塗工液を調製した。該塗工液をゲートロールコーティングにて、新聞原紙（坪量43g/m²）に塗工した。なお、吸液量は表3に示す。ついで、塗工済みの

新聞原紙を、回転ドライヤーを用いて、105°Cで1分間乾燥させ、さらに恒温恒湿（25°C、60%）で1日調湿し、サイズ性および表面強度の紙質評価を行った。その結果を表3に示す。

【0051】実施例26～32

実施例25において、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物（1B）の代わりに表3に示すように実施例2～8で得られた製紙用表面サイズ剤組成物（2B～8B）を使用した以外は実施例25と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表3に示す。

【0052】比較例19～26

実施例25において、実施例1で得た製紙用表面サイズ剤組成物（1B）の代わりに表3に示すように実施例1～8で得られた共重合体またはアルケニルコハク酸誘導体（1A～8A）を使用した以外は実施例17と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表3に示す。

【0053】比較例27

実施例25において塗工液を酸化澱粉12重量%水溶液に代えた以外は実施例25と同様の操作を行った。得られた紙質評価の結果を表3に示す。

【0054】

【表1】

	サイズ剤 組成物	吸液量 (g/m ²)	ステキヒトサイズ度 (秒)	コブ吸水度 (g/m ²)	表面強度
実施例9	1B	41.2	32.0	17.4	○
実施例10	2B	42.6	10.2	24.5	○
実施例11	3B	45.0	7.5	30.1	○
実施例12	4B	44.1	34.4	18.8	○
実施例13	5B	43.0	49.2	13.0	○
実施例14	6B	43.9	28.1	18.1	○
実施例15	7B	43.6	7.2	31.6	○
実施例16	8B	43.1	13.2	21.8	○
比較例1	1A	41.2	19.7	20.2	○
比較例2	2A	42.6	0	116	△
比較例3	3A	45.0	0	155	×
比較例4	4A	44.1	8.1	28.8	×
比較例5	5A	43.0	38.7	14.8	○
比較例6	6A	42.1	14.4	21.3	△
比較例7	7A	43.9	6.6	42.8	×
比較例8	8A	43.6	11.8	23.6	△
比較例9	酸化澱粉	44.0	0	159	○

ステキヒトサイズ度: J I S P-8122に準じる。

コブ吸水度: J I S P-8140に準じる。

表面強度: 明製作所 R I 印刷試験機、

東洋インキ製印刷インキ(タックグレード20)を使用。

○--ビッキング(毛羽立ち)なし

△--ビッキングなし

×-- 断紙あり

	サイズ剤 組成物	吸液量 (g/m ²)	ステキヒトサイズ度 (秒)	コブ吸水度 (g/m ²)	表面強度
実施例17	1B	19.3	15.6	22.0	○
実施例18	2B	18.6	17.2	20.6	○
実施例19	3B	20.9	29.6	16.2	○
実施例20	4B	19.7	32.6	14.2	○
実施例21	5B	23.1	10.1	38.6	○
実施例22	6B	17.3	9.9	41.2	○
実施例23	7B	19.0	17.9	19.1	○
実施例24	8B	16.8	22.6	16.8	○
比較例10	1A	16.2	10.4	34.0	△
比較例11	2A	16.4	12.1	26.0	△
比較例12	3A	20.6	20.1	17.4	×
比較例13	4A	15.6	17.8	20.4	△
比較例14	5A	20.6	1.2	74.4	×
比較例15	6A	16.4	1.8	66.5	△
比較例16	7A	20.0	10.5	37.7	△
比較例17	8A	20.0	15.9	28.0	△
比較例18	酸化澱粉	17.5	0	107	○

ステキヒトサイズ度：JIS P-8122に準じる。

コブ吸水度：JIS P-8140に準じる。

表面強度：明製作所R I印刷試験機。

東洋インキ製印刷インキ（タックグレード20）を使用。

○—ピッキング（毛羽立ち）なし

△—ピッキングなし

×—断紙あり

	サイズ剤 組成物	吸液量 (g/m ²)	吸水度 (秒)	表面強度
実施例25	1B	2.4	49.7	○
実施例26	2B	2.4	75.5	○
実施例27	3B	2.5	44.4	○
実施例28	4B	2.5	181	○
実施例29	5B	2.2	237	○
実施例30	6B	2.2	89.7	○
実施例31	7B	2.6	49.2	○
実施例32	8B	2.4	81.2	○
比較例19	1A	2.1	3.0	○
比較例20	2A	2.3	3.4	△
比較例21	3A	2.3	6.0	×
比較例22	4A	2.5	2.7	△
比較例23	5A	2.4	3.0	△
比較例24	6A	2.4	5.3	△
比較例25	7A	2.3	4.5	×
比較例26	8A	2.6	3.0	△
比較例27	酸化澱粉	2.5	2.1	○

吸水度：J. Tappi No. 33に準じる。

表面強度：明製作所R I印刷試験機、

東洋インキ製印刷インキ（タックグレード20）を使用。

○—ピッキング（毛羽立ち）なし

△—ピッキングなし

×—断紙あり

【0057】実施例33

実施例1～8で得られた製紙用表面サイズ剤組成物（1B～8B）の温度5°C、20°Cおよび40°Cで1ヶ月間保存したときの粘度変化を表4に示す。粘度測定条件：

B型回転粘度計、測定温度：25°C。

【0058】

【表4】

	サイズ剤 組成物	合成直後 (c p s)	5℃保存 (c p s)	20℃保存 (c p s)	40℃保存 (c p s)
実施例1	1B	250	250	250	260
実施例2	2B	1100	1100	1100	1120
実施例3	3B	220	220	220	230
実施例4	4B	270	270	270	280
実施例5	5B	15	15	15	18
実施例6	6B	20	20	21	25
実施例7	7B	10	10	11	13
実施例8	8B	20	20	22	24